

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004)

PCT

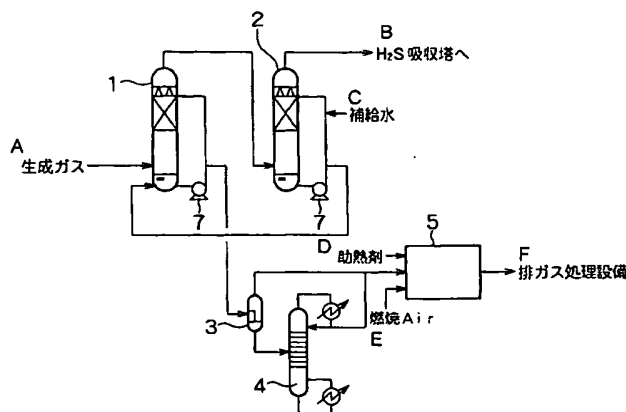
(10) 国際公開番号  
WO 2004/016717 A1

- (51) 国際特許分類: C10K 1/10, (72) 発明者; および  
C10J 3/10, B01D 53/14, 53/58 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 雅浩  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009985 (HARADA, Masahiro) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区  
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 6 日 (06.08.2003) 港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 本城 新太郎 (HONJO, Shintaro) [JP/JP]; 〒733-8553  
(26) 国際公開の言語: 日本語 広島県 広島市 西区観音新町四丁目6番22号 三菱重  
(30) 優先権データ: 特願2002-228308 2002 年 8 月 6 日 (06.08.2002) JP 工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 洲崎 誠  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重 (SUSAKI, Makoto) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港  
工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, 南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).  
LTD.) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目16 石田 一男 (ISHIDA, Kazuo) [JP/JP]; 〒108-8215 東京  
番5号 Tokyo (JP). 都 港区 港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会  
社内 Tokyo (JP). 長野 肇 (NAGANO, Hajime) [JP/JP]; 〒  
108-8215 東京都 港区 港南二丁目16番5号 三菱重  
工業株式会社内 Tokyo (JP). 沖野 進 (OKINO, Susumu) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目16番5号  
三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: WET GAS PURIFICATION METHOD AND SYSTEM FOR PRACTICING THE SAME

(54) 発明の名称: 湿式ガス精製方法およびそのシステム



A...GAS FORMED  
B...TO H<sub>2</sub>S ABSORBER  
C...MAKEUP WATER  
D...HEATING AID  
E...Air FOR COMBUSTION  
F...FLUE GAS TREATMENT FACILITIES

(57) Abstract: A wet gas purification method for removing ammonia in a gas, characterized in that it comprises a step of washing with water in which makeup water is fed continuously or intermittently for absorbing an ammonia component in the gas, to allow the water to absorb ammonia in the gas and remove it from the gas, and an ammonia treatment step of stripping off ammonia from an effluent having absorbed ammonia, to separate the effluent into an off-gas containing ammonia and a residual effluent, wherein the makeup water is fed so as for the gas after the washing step to have an ammonia concentration of 10 ppm or less; and a system for practicing the method. The method allows the practice of wet gas purification at a reduced running cost for operation, with simple and easy operation procedures and systems, and with high reliability.

(57) 要約: 本発明は、ガス中のアンモニアを除去する湿式ガス精製方法であって、ガス中のアンモニア成分を吸収する補給水を連続的もしくは断続的に投入して、ガス中のアンモニアを吸収液中に吸収除去させる水洗工程、および、該水洗工程の後段にて、排出される吸収液からアンモニアをストリッピング処理して、アンモニアを

[続葉有]

WO 2004/016717 A1



(74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒  
107-0052 東京都 港区 赤坂3丁目2番12号 赤坂ノアビ  
ル8階 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

含有するオフガスと排出液とに分ける、アンモニア処理工程、を含み、該水洗工程において、該水洗工程を経たガス中のアンモニア濃度が、10ppm以下であるように補給水を連続的もしくは断続的に投入することを特徴とする湿式ガス精製方法、並びに、そのシステムを提供する。本発明によれば、運転によって生じるランニングコストを下げ、且つ、操作工程やシステムが簡単で運転が容易であり、信頼性も高い湿式ガス精製を実施できる。

## 明 細 書

## 湿式ガス精製方法およびそのシステム

## 5 技術分野

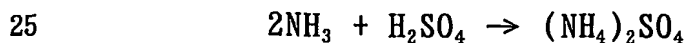
本発明は、ガス中のアンモニアを除去する湿式ガス精製方法に関し、詳しくは、石炭や重質油ガス化ガス等のガス中のアンモニアを除去するのに好適な湿式ガス精製方法およびそのシステムに関する。

## 10 背景技術

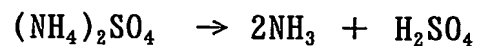
従来、石炭や重質油ガス化ガス等の湿式精製装置における  $\text{H}_2\text{S}$  吸収塔の前流には、ガス中不純物を除去する水洗工程において、ガスタービンにて  $\text{FuelNOx}$  源となる  $\text{NH}_3$  を除去するため、 $\text{pH}$  調整剤として硫酸を添加していた。

すなわち、アンモニアを含むガスを、そのままガスタービンで燃焼させると  $\text{NOx}$  源になるので、可能な限りアンモニアを回収しておく必要がある。よって、このアンモニアを吸収するために、水洗塔の吸収液の  $\text{pH}$  を低下させる方法が実施され、これによって、大部分のアンモニアを除去可能であった。 $\text{pH}$  調整剤としては、アンモニアのアルカリに対して、硫酸を用いる好ましく用いられ、この硫酸の添加により水洗塔の  $\text{pH}$  を下げることができた。

上記のような水洗工程で除去されたアンモニアは、アンモニアストリッパーにて取り出される。吸収液には硫酸を添加してあるので、排出される成分中には硫酸が存在しており、硫酸水として回収される。



その硫酸水からアンモニア成分を追い出し、アンモニアをストリッピングさせてアンモニア水として回収するために、ストリッピングの前に苛性ソーダ（NaOH）を添加する。苛性ソーダは、通常ストリッパ直前に設けられた中和槽において投入・混合され、混合した液をストリッパに送っていた。このNaOHの添加によって、以下のように硫酸とアンモニアを再び生成してから、アンモニアを回収していた。



一方、上記従来のシステムにおいて、硫酸を添加していた大きな理由の1つはシステムの運転制御を容易にするためである。つまり、硫酸によって液のpH値を低下させれば確実にアンモニアを回収除去できる。そして、水洗工程後段でのアンモニア量をモニターして制御する必要がなく、pH制御のみで足りるという運転の容易さから、硫酸を添加する方法が用いられていた。

また、pH値を低下させることによって、この水洗工程では、硫化水素が除去されることなく、硫化水素が通過しやすい特徴を有していた。つまり、pHが高くなると、そこで硫化水素が液中に溶解してしまうような不都合が生じ、排水の処理が複雑化する。よって、従来の工程では、アンモニアの分離除去工程と硫化水素の除去工程とを、pH値を変えることによって分離して、アンモニア分離工程で硫化水素が液中に溶解せず、ガス中から除去されないようにしていた。

しかしながら、このような従来のプロセスでは、硫酸および苛性ソーダを添加する工程が必要であるため、これらの薬品を添加する分だけの運転コストがかかる。すなわち、ガス中に存在するアンモニア 1000ppm を処理するには、硫酸はその 1/2 モル必要であるため、薬品にかかるコスト負担が大きくなってしまっていた。また、吸収したアンモニアを含

有する水洗塔排水中のN分を処理するため、苛性ソーダ（NaOH）は硫酸の2倍モル以上必要であり、アンモニア量と同等の苛性ソーダが必要とされ、これらの薬品の量的な負担が大きかった。そして、アンモニアは回収できるが、後処理工程が複雑に多工程化してしまう問題があった。

さらに、回収したアンモニア水は20重量%程度となるため、廃棄物として処理するしかなく、処理費用がかかるという問題もあった。

#### 発明の開示

- 10 本発明者らは、上記問題点に鑑み、アンモニア含有ガスを精製処理する場合、従来必要とされていた硫酸や苛性ソーダ等の薬品を一切不要として、運転によって生じるランニングコストを下げ、且つ、排出物を効果的に抑制し、さらに操作工程やシステムが簡単で運転が容易であり、信頼性も高い精製方法を開発すべく、鋭意検討した。
- 15 その結果、本発明者らは、水洗工程を経たガス中のアンモニア濃度を連続的に測定し、その濃度が10ppm以下となるように、従来の硫酸添加等に代えて、水洗工程において補給水を投入することによって、かかる課題が一気に解決されることを見出した。本発明は、かかる見地より完成されたものである。
- 20 すなわち、本発明は、ガス中のアンモニアを除去する湿式ガス精製方法であって、ガス中のアンモニアを吸収液中に吸収除去させる水洗工程、および、該水洗工程の後段にて、排出される吸収液からアンモニアをストリッピング処理して、アンモニアを含有するオフガスと排出液とに分ける、アンモニア処理工程、を含み、水洗工程を経たガス中のアンモニア
- 25 ア濃度が10ppm以下であるように該水洗工程に補給水を投入するこ

とを特徴とする湿式ガス精製方法を提供するものである。前記水洗工程は、通常、冷却工程および洗浄工程からなる。つまり、積極的なpH値制御ではなく、水溶液中のアンモニア濃度を低下させることによって、 $\text{NH}_3$ 分圧を下げ、 $\text{NH}_3$ 吸収性能を維持するものである。

- 5      本発明では、前記オフガスを燃焼処理するオフガス燃焼工程を、さらに含むことが好ましい。このオフガス燃焼工程によって、水洗工程で溶解した硫化水素についても、アンモニアと同時に分解処理できるからである。

- 10      さらに、本発明では、前記アンモニア処理工程における排出液を、水洗工程に投入する補給水として循環使用することが好適である。

- 15      本発明では、吸収液中に硫化水素が溶解しても、ストリッパーにて液中から分離除去されるので、液中の硫化水素を排水処理するという必要はない。そして、アンモニアおよび硫化水素を含むオフガスは、後段の燃焼炉にて燃焼処理することによって、処理することができる。ここでの燃焼炉は、硫化水素吸収工程から出てきたオフガスを燃焼させる蓄熱式燃焼炉もしくは直燃式燃焼炉を用いて、一緒に燃焼処理させることが全体システムとして効率的である。このように本発明では、補給水のみを投入することにより、アンモニーストリッピングが容易になり、かつ、排出されるものを燃焼処理に使用し易い特徴がある。

- 20      本発明によれば、補給水のみを投入することによって、硫酸および苛性ソーダを両方使用しないため、運転に要する費用を大幅に削減でき、かつ、操作工程を簡易・容易である。

- 25      補給水を加えることで、アンモニアは存在する二酸化炭素の作用によって、炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ として存在する。蓄積した $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ は、熱して温度を上昇させることにより、二酸化炭素を放出して再びアンモ

ニアを生じる。このようにNaOHを使用しないで、アンモニア $\text{NH}_3$ と二酸化炭素 $\text{CO}_2$ をストリッピングさせることにより、運転に要する費用を削減できる。また、排水ストリッピングガス中の $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ を燃焼処理することで、アンモニア水の処理費用も不要となる。

- 5      以下、本発明を実施の形態により詳細に説明するが、本発明の範囲はこの実施の形態によって何ら限定されるものではない。

#### 図面の簡単な説明

- 図1は、本発明の湿式ガス精製方法を実施するのに好適なシステムの概略を模式的に示す図である。

図2は、実施例1において用いた精製システムの構成を模式的に示す図である。

図3は、実施例1において、補給水量に対してガス洗浄塔出口から排出されるガスのアンモニア濃度をプロットしたグラフである。

- 15      上記図中において、1はガス冷却塔、2はガス洗浄塔、3はフラッシュドラム、4はアンモニアストリッパー、5はオフガス燃焼炉、7は循環ポンプ、をそれぞれ示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 20      以下、本発明に係る湿式ガス精製方法について、添付図面を参照しながら、その具体的な実施形態を説明する。

- 図1は、本発明の湿式ガス精製方法を実施するのに好適なシステムの一例を、模式的に示す図である。本実施の形態のシステムでは、水洗工程は冷却工程および洗浄工程からなる。冷却工程はガス冷却塔1によって実施され、洗浄工程はガス洗浄塔2によって実施される。ガス中のア
- 25

ンモニア成分を吸収する補給水は、ガス洗浄塔 2 に連続的もしくは断続的に投入される。この 2 つの水洗塔によって、ガス中のアンモニアを吸収液中に吸収除去させる。補給水を投入量は、水洗工程を経たガス中のアンモニア濃度が 10 ppm 以下であるよう調整される。ガス洗浄塔 2 から排出されるガスは、硫化水素吸収塔へ送られる。

本実施の形態の水洗工程では pH 調整用に硫酸を添加せず、補給水を添加することでガス中からアンモニアを除去する。水洗工程（水洗塔）は、ガス冷却塔 1 およびガス洗浄塔 2 の 2 塔によって 2 段階で行われる。ガス洗浄塔 2 に投入された補給水は、ポンプ 7 で循環されてアンモニアを吸収する吸収液として作用し、その一部は、ガス流れ方向に対して前段に設けられたガス冷却塔 1 に送られて、ここでもポンプ 7 によって塔内を循環する。

従来はガス冷却塔 1 においては、硫酸を添加していたが、本実施の形態ではこれに代えて、ガス洗浄塔 2 において補給水を導入する。これによって、水洗工程全体における吸収液中のアンモニア濃度を低下させ、アンモニアを除去する。すなわち、吸収液中のアンモニア濃度が高くなると、分圧の関係から吸収液はアンモニアを放出し易くなる。それにより、吸収液によるアンモニア除去は平衡上から困難になる。そこで、連続的もしくは断続的に補給水を供給することで、吸収液がアンモニアを吸収・除去できる状態に維持するものである。

これにより、アンモニアはガス中に存在している二酸化炭素と反応して、炭酸アンモニウムとして吸収液中に溶存することになる。この状態は硫酸を共存させている場合よりも、吸収液の pH 値が高くなっているため、アンモニアがストリッピングしやすい。よって苛性ソーダを添加しなくとも、水洗塔の後段に設けられるアンモニアストリッパーにおい



て温度を上昇させることによって、アンモニアと二酸化炭素が吸収液から取り出される。

ここで、上記吸収液は水(H<sub>2</sub>O)であるが、運転によって水洗塔内を循環させることによってアンモニア濃度が上昇してくる。上記したように本  
5 実施の形態では、ガス冷却塔 1 とガス洗浄塔 2 が備えられるが、このような二塔構成によって、ガス冷却塔 1 の出口ではアンモニア濃度を低く  
することができ、ガス洗浄塔 2 には常に溶解成分の少ない水を循環させておくことが可能となり、効果的にアンモニアを吸収除去させることができる。

10 但し、水洗工程が本形態のように必ずしも二塔を備えている必要はなく、1つの塔の中を2つに区分して、1つの塔内でガス冷却とガス洗浄を行う一塔式の水洗塔を使用することもできる。この場合、トレー等で区分した上部と下部の液は、それぞれ分離させて循環させる。

補給水の投入方法については、投入される生成ガス中のアンモニア濃  
15 度を逐次モニターすることで測定し、その都度アンモニア量に最適な補給水を投入する。

アンモニア量のモニターは、例えばガス冷却塔 1 の直前の生成ガス中の濃度を測定することによって行うことができる。

一方、例えばガスタービンに投入されるガス中アンモニアは、Fuel  
20 NO<sub>x</sub> 生成の原因となるため、可能な限り低減する必要があるが、たとえばアンモニア濃度を 10 ppm 以下にする場合、その量以下になるように投入する補給水量を制御する。よって通常、水洗工程の後段、ガス洗浄塔 2 の出口付近でのガス中のアンモニア濃度をモニターして、一定以下のアンモニア濃度になっていることを確認して運転を行うことが好ましい。  
25 い。

上記水洗工程から排出される吸収液としては、ガス冷却塔 1 を循環する吸収液から抜き出された一部が、通常フラッシュドラム 3 を介してアンモニアストリッパ 4 に送られる。ストリッパ 4 では、アンモニアを吸収した吸収液からアンモニアをストリッピング処理して、アンモニアを含有するオフガスと残りの水洗液とに分ける。アンモニアストリッパ 4 は、通常上段では約 80℃、下段では約 130℃で運転される。

また、このストリッパ 4 では、吸収液中に含まれる硫化水素成分も除去されて、アンモニアと共にオフガスに含まれることになる。よって、ストリッピング後の液には、硫化水素分も含まれないこととなる。このようなアンモニアおよび微量の硫化水素分を含むオフガスは、オフガス燃焼炉 5 に送られて、同時に燃焼処理される。

なお、上記実施の形態によれば、補給水の投入によって、排水の量は増加する。そこで、アンモニア処理工程における排出液を、水洗工程に投入する補給水として循環使用することが好ましい。

ストリッパ 4 から出る水分を、補給水として再び使用するシステムによれば、最終的に排水処理する水の量は、従来と変わらず増加することはないので有利である。また、補給水の確保が容易になる点でも好ましい。ストリッパ 4 から排出される水分は、通常 100℃以上に上昇しているので、冷却してから補給水としてガス洗浄塔 2 に供給する。

本発明で精製対象とするガスは特に限定されるものではなく、アンモニアを含むガスが広く処理対象となり、具体的には、例えばアンモニアと硫化水素を多く含む石炭ガス化ガスが好適に挙げられる。

本発明のガス精製方法は、石炭をガス化して発電燃料として使用するシステムにおいて、システムの一部として、硫化水素除去工程の前段にて、石炭ガス化ガス湿式精製法として好適に用いることができる。上記

のような本発明の精製方法を用いれば、上記のようなアンモニア含有ガスを処理すべきシステムにおいては、極めて効率的に精製処理することができる。

本発明に係る処理方法によれば、硫酸および苛性ソーダを両方使用しないため、運転に要する費用を大幅に削減できる。また、アンモニアを  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  として蓄積するため、温度を上昇させることで、 $\text{NaOH}$  を使用しなくても  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  をストリッピングさせることにより、運転に要する費用を削減できる。

一方、ガス中に含まれる他の有害成分、 $\text{HCN}$  成分については高  $\text{pH}$  の吸収液でないと吸収・除去できず、 $\text{pH}5\sim6$  程度では殆ど除去できない。従来の硫酸を添加する方法では吸収液の  $\text{pH}$  値が低下(約  $\text{pH}5\sim6$ )していたが、本発明では水洗塔の吸収液の  $\text{pH}$  値が上昇(約  $\text{pH}6\sim9$  程度)する。これによって、本発明の精製方法によれば、吸収液が  $\text{pH}6\sim9$  程度に上昇することで、 $\text{HCN}$  の除去性能が向上する。

また、本発明によれば、水洗塔の吸収液  $\text{pH}$  上昇、および、補給水添加による吸収液中の  $\text{Cl}$  濃度の低下により、材料腐食要因の低減が図れる。

以下、本発明の効果を示す実験結果を実施例として詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものでない。

#### 実施例

##### 20 実施例 1

図 2 に、本実施例におけるシステムの概略を示す。

ガスの流れに対して前段にガス冷却塔 1、後段にガス洗浄塔 2 の 2 つの塔が設けられている。ガス冷却塔 1 の入口からは、ガス流量

3,500 $\text{m}^3\text{N/h}$ 、圧力 0.9MPa にて、アンモニア濃度( $y_0$ )が 1200ppm の生成ガスを 240℃で導入した。

ガス洗浄塔 2 の循環ラインに投入する補給水量 ( $x \text{ kg/h}$ ) は、40～350kg/h の範囲で連続的に変化させた。

ガス冷却塔 1 およびガス洗浄塔 2 を共に、40℃に設定した場合、図 3 に示すように、補給水量を増加させるにしたがって、ガス洗浄塔 2 出口で測定したアンモニア濃度 ( $y_2$ ) が減少した。本実施例での補給水量は、予備的なプラントにおける量を示すものである。この結果から、水洗工程に投入する補給水量を増加させると、極めて効果的に生成ガス中のアンモニア濃度を減少できることがわかった。

以上、本発明を発明の実施の形態および実施例について説明したが、これらは本発明の理解を容易にする目的で提供されており、本発明の範囲を限定するものではない。

## 請求の範囲

1. ガス中のアンモニアを除去する湿式ガス精製方法であって、  
ガス中のアンモニアを吸収液中に吸収除去させる水洗工程と、  
5 該水洗工程の後段にて、排出される吸収液からアンモニアをストリッピング処理して、アンモニアを含有するオフガスと排出液に分ける、  
アンモニア処理工程と、を含み、該水洗工程において、該水洗工程を経たガス中のアンモニア濃度が、10ppm以下となるように補給水を連続的もしくは断続的に投入することを特徴とする湿式ガス精製方法。  
10
2. 前記水洗工程が、冷却工程および洗浄工程からなることを特徴とする請求項1に記載の湿式ガス精製方法。
3. 記アンモニア処理工程の後段にて、前記オフガスを燃焼処理するオフガス燃焼工程を、さらに含むことを特徴とする請求項1に記載の湿  
15 式ガス精製方法。
4. 前記アンモニア処理工程における排出液を、水洗工程に投入する補給水として循環使用することを特徴とする請求項1に記載の湿式ガス精製方法。

- 5 . ガス中のアンモニアを除去する湿式ガス精製システムであって、  
ガス中のアンモニアを吸収液中に吸収除去させる水洗塔と、  
該水洗塔の後段にて、排出される吸収液からアンモニアをストリッピング処理して、アンモニアを含有するオフガスと排出液に分ける、アンモニアストリッパーと、を含み、  
5 該水洗塔において、該水洗塔を経たガス中のアンモニア濃度が、10 ppm以下となるように補給水を連続的もしくは断続的に投入することを特徴とする湿式ガス精製システム。
- 6 . 前記水洗塔が、ガス冷却塔およびガス洗浄塔からなることを特徴とする請求項5に記載の湿式ガス精製システム。  
10
- 7 . 前記アンモニアストリッパーの後段にて、前記オフガスを燃焼処理するオフガス燃焼炉を、さらに含むことを特徴とする請求項5に記載の湿式ガス精製システム。
- 8 . 前記アンモニアストリッパーにおける排出液を、水洗塔に投入する補給水として循環使用することを特徴とする請求項5に記載の湿式ガス精製方法。  
15

FIG.1

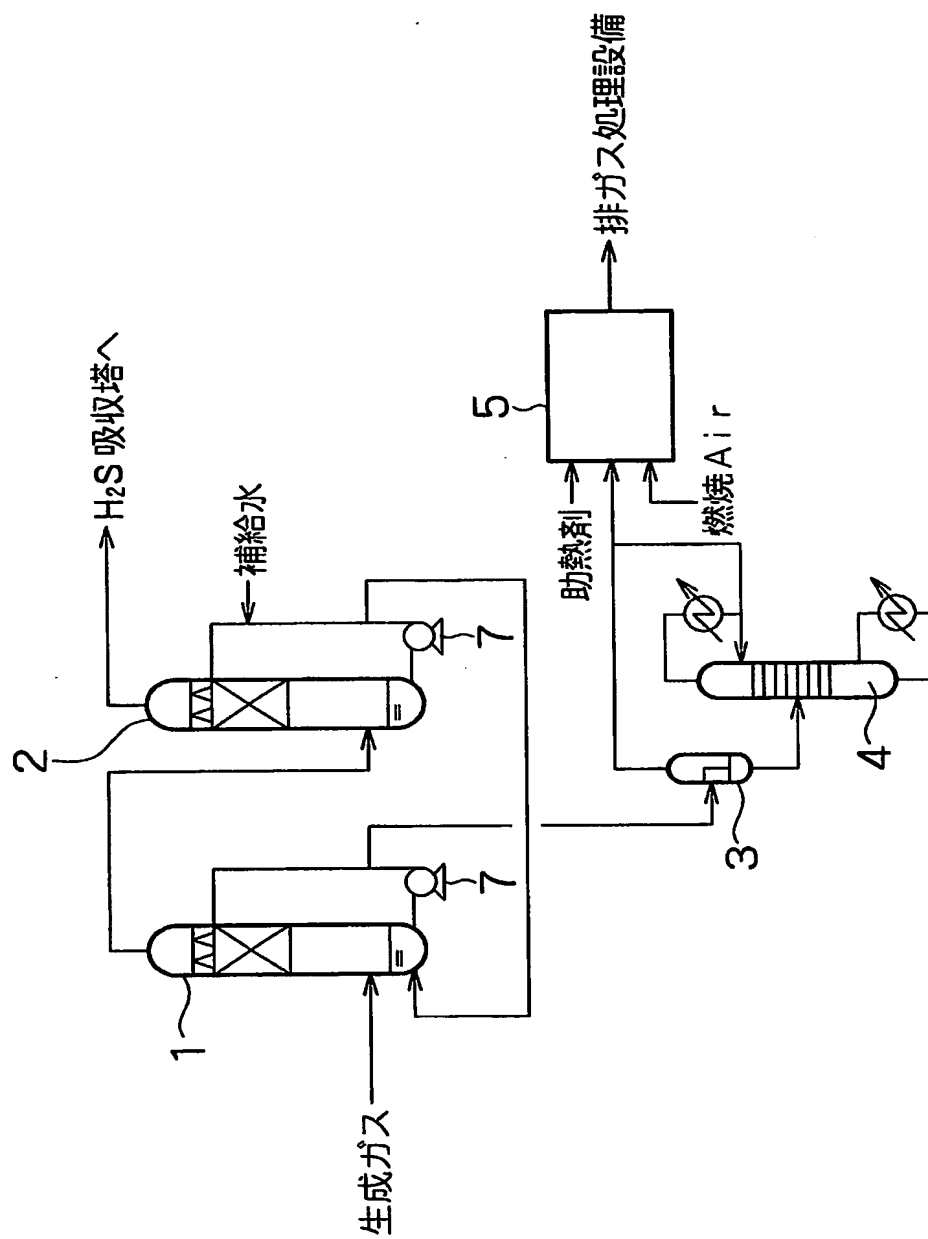
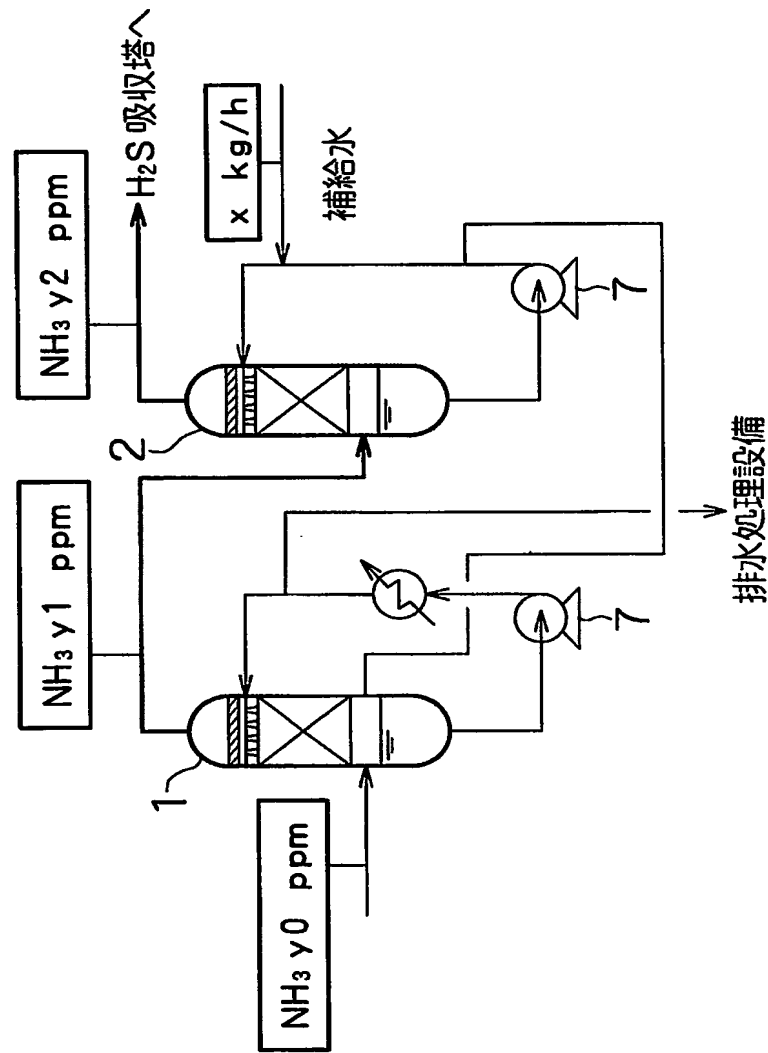


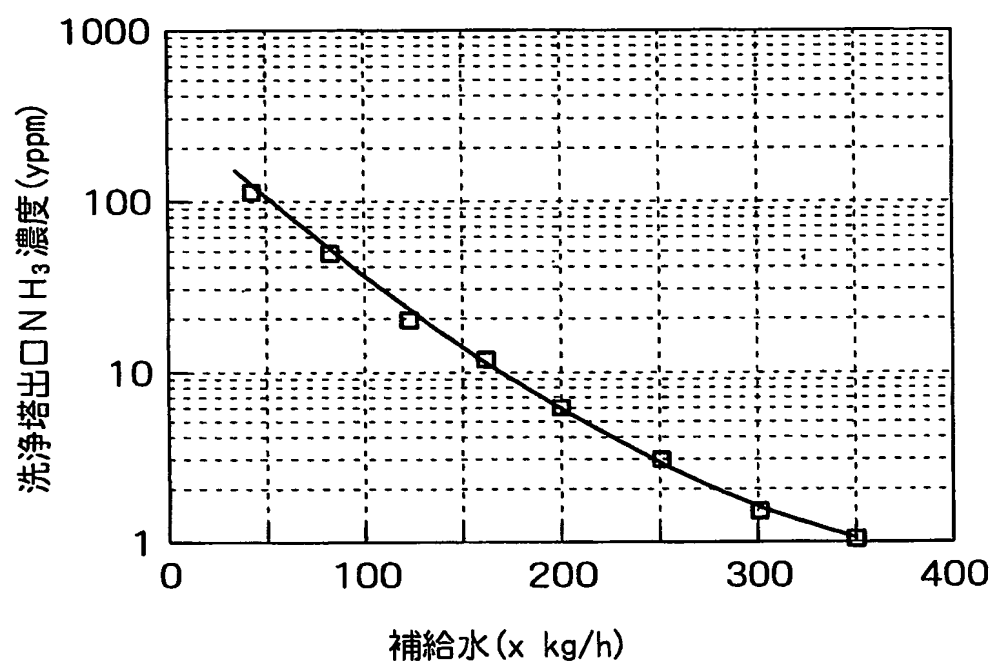
FIG.2





3/3

FIG.3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09985

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C10K1/10, C10J3/10, B01D53/14, B01D53/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C10J1/00-C10K3/06, B01D53/00-B01D53/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L (QUESTEL)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-214164 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims (Family: none)	1-8
X	JP 2001-123184 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 September, 2000 (12.09.00), Claims; Par. Nos. [0014], [0029], [0030] (Family: none)	1-8
X	JP 2001-81479 A (Kawasaki Steel Corp.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims; Par. No. [0015]; Fig. 1 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 November, 2003 (06.11.03)

Date of mailing of the international search report  
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09985

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-290668 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; Par. Nos. [0017], [0036], [0037] (Family: none)	1-8
X	JP 2000-248286 A (JGC Corp.), 12 September, 2000 (12.09.00), Claims; Par. No. [0022]; table 2 (Family: none)	1-8
X	JP 2000-104079 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims; Par. No. [0020] (Family: none)	1-8
X	JP 11-57397 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 March, 1999 (02.03.99), Claims; Par. Nos. [0007], [0022], [0023] (Family: none)	1-8
X	JP 10-60449 A (Nippon Steel Corp.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1-8
X	JP 8-281251 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims; Fig. 3 (Family: none)	1-8
X	JP 54-107904 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 24 August, 1979 (24.08.79), Claims; Fig. 2 (Family: none)	1-8
X	JP 53-205 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 05 January, 1978 (05.01.78), Claims; drawings (Family: none)	1-8
X	GB 1318731 A (GUNTER WUNDERLICH), 31 May, 1973 (31.05.73), All & JP 52-19032 B1	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C10K1/10, C10J3/10, B01D53/14, B01D53/58

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C10J1/00-C10K3/06, B01D53/00-B01D53/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年

日本国公開実用新案公報 1971年-2002年

日本国登録実用新案公報 1994年-2002年

日本国実用新案登録公報 1996年-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (QUESTEL)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-214164 A(三菱化学株式会社), 2001.08.07, [特許請求の範囲] (FAMILY: NONE)	1-8
X	JP 2001-123184 A(三菱重工業株式会社), 2000.09.12, [特許請求の範囲],[0014],[0029],[0030] (FAMILY: NONE)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.11.03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也 印

4V

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-81479 A(川崎製鉄株式会社), 2001.03.27, [特許請求の範囲],[0015],[図1] (FAMILY : NONE)	1-8
X	JP 2000-290668 A(三菱重工業株式会社), 2000.10.17, [特許請求の範囲],[0017],[0036],[0037] (FAMILY : NONE)	1-8
X	JP 2000-248286 A(日揮株式会社), 2000.09.12, [特許請求の範囲],[0022],[表2] (FAMILY : NONE)	1-8
X	JP 2000-104079 A(新日鐵化学株式会社), 2000.04.11, [特許請求の範囲],[0020] (FAMILY : NONE)	1-8
X	JP 11-57397 A(三菱重工業株式会社), 1999.03.02, [特許請求の範囲],[0007],[0022],[0023] (FAMILY : NONE)	1-8
X	JP 10-60449 A(新日本製鐵株式会社), 1998.03.03, [特許請求の範囲],[0021] (FAMILY : NONE)	1-8
X	JP 8-281251 A(石川島播磨重工業株式会社), 1996.10.29, [特許請求の範囲],[図3] (FAMILY : NONE)	1-8
X	JP 54-107904 A(川崎重工業株式会社), 1979.08.24, 特許請求の範囲,第2図 (FAMILY : NONE)	1-8
X	JP 53-205 A(大阪瓦斯株式会社), 1978.01.05, 特許請求の範囲,図面 (FAMILY : NONE)	1-8
X	GB 1318731 A(GUNTER WUNDERLICH), 1973.05.31, ALL &JP 52-19032 B1	1-8